## 明細書

プラズマ処理方法およびプラズマ処理装置 技術分野

- [0001] 本発明は、例えば半導体装置の層間絶縁膜などに用いられるフッ素添加カーボン膜をプラズマにより成膜する方法および装置に関する。 背景技術
- [0002] 半導体装置の高集積化を図るための手法の一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、n番目の配線層と(n+1)番目の配線層とを導電層で接続すると共に導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。この層間絶縁膜の代表的なものとしてSiO<sub>2</sub>膜がある。近年、デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されている。このような要請により、炭素(C)とフッ素(F)の化合物であるフッ素添加カーボン膜(フロロカーボン膜)が注目されている。SiO<sub>2</sub>膜の比誘電率が4付近であるのに対して、フッ素添加カーボン膜は、原料ガスの種類を選定すれば比誘電率が例えば2.5以下になることから層間絶縁膜として極めて有効な膜である。
- [0003] 特開平10-44667号公報には、電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ処理装置を用いて、半導体ウエハ(以下ウエハという)上にフッ素添加カーボン膜を成膜する技術が記載されている。具体的には、マイクロ波と磁場との相互作用によりECRを起こしてArガスなどのプラズマ発生用のガスをプラズマ化し、このプラズマによりC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスなどの原料ガスをプラズマ化することで、フッ素添加カーボン膜を成膜している。この技術においても、通常の成膜装置と同様、ウエハの成膜処理を重ねるうちに処理容器の内面や載置台周辺にフッ素添加カーボン膜が堆積し、この膜がある程度の厚さを越えると剥がれてパーティクルの要因になる。そこで、成膜処理を所定回数(例えば12回)行った後に、処理容器内を酸素プラズマによりクリーニングし、次いで処理容器の内壁にフッ素添加カーボンの薄いプリコート膜を成膜している。

しかしながら、ECRプラズマ処理装置により成膜されたフッ素添加カーボン膜は、リーク電流が大きく、また脆くて密着性が悪いという問題がある。このため、実際のデバ

イスに使用できる品質のフッ素添加カーボン膜を得ることができない。

- [0004] そこで本発明者は、図5に示すようなプラズマ処理装置に着目して研究を進めている。この装置は、内部に載置台85が設けられた処理容器81と、この処理容器81の上部に載置台85と対向して設けられた円板状の平面アンテナ部材8とを備えている。平面アンテナ部材8には、マイクロ波を放射するための多数のスロットが周方向に沿って形成されている。平面アンテナ部材8の下には、平面アンテナ部材8から放射されるマイクロ波を透過させる誘電体プレート80が設けられている。また、誘電体プレート80と載置台85との間に、アルミニウム製のガス供給部材(シャワーヘッド)83が設けられている。このガス供給部材83は、処理容器81内を上側のプラズマ生成空間82と下側の処理空間86とに仕切っている。また、ガス供給部材83は、空間82、86同士の間を連通する複数の貫通孔84と、下面に開口した複数のガス供給孔(図示せず)とを有している。
- [0005] この装置においては、平面アンテナ部材8から誘電体プレート80を通じて放射されたマイクロ波によって、プラズマ生成空間82内に導入されたAr(アルゴン)ガスがプラズマ化される。そして、シャワーヘッド83のガス供給孔から供給されたC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスが、質通口孔84を通じてプラズマ生成空間82に流入して拡散し、Arプラズマにより活性化される。これにより生成されたCF化合物の活性種が、貫通孔84を通じて処理空間86内へ降下し、載置台85上のウエハW表面に堆積することで、フッ素添加カーボン膜が形成される。この方法により得られたフッ素添加カーボン膜はリーク電流が小さく、密着性にも優れている。
- [0006] このように膜質に差が生じる理由は、ECRプラズマ処理装置に比べて図5に示す装置の方が、成膜空間のプラズマ密度が高くかつ電子温度が低くなることによると推察される。ところで、誘電体プレート80の下面にフッ素添加カーボン膜が付着すると、マイクロ波の一部がフッ素添加カーボン膜で吸収される。そして、誘電体プレート80の下面に付着するフッ素添加カーボン膜の厚さは均一ではないから、マイクロ波の透過率が不均一となる。このため、生成されるプラズマの均一性も低下し、ウエハ上の成膜処理に悪影響を与えてしまう。この影響の程度は誘電体プレート80に付着する膜の厚さとウエハ上に形成される膜の目標厚さとの関係に左右される。しかし、層

間絶縁膜の薄膜化が進みつつある状況下からすると、付着膜の存在自体が問題となる。また、複数枚のウエハを順次処理する場合には、誘電体プレート80の下面に付着する膜の厚さが次第に変化し、各ウエハ同士の間で表面に成膜されるフッ素添加カーボン膜の厚さに差異が生じてしまうはずである。

- [0007] 更に図5の装置では、シャワーヘッド83の材料として耐食性の大きいアルミニウム 部材を用いている。アルミニウム製のシャワーヘッド83の表面では、CF系のガスであるC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスのプラズマによりアルミニウムとフッ素との結合が生成されて不働態膜が 形成される。しかし、クリーニング時にシャワーヘッド83の表面が酸素プラズマに触れると、不働態膜が分解してアルミニウムが剥きだしになってしまう。そして、シャワーヘッド83はプラズマ生成空間82を介して平面アンテナ部材8と対向しているので、ウエ ハの成膜処理を行っているときに、Arイオンからのスパッタリング作用をまともに受ける。このため、ウエハに対するアルミニウムの飛散による汚染が懸念される。
- [0008] 本発明は上記のような背景の下になされたものであり、その目的は低誘電率でリーク電流の少ないフッ素添加カーボン膜を得ることができ、また順次成膜処理される複数の基板どうしの間におけるフッ素添加カーボン膜の厚さの均一性を良好にすることのできるプラズマ処理方法およびプラズマ処理装置を提供することにある。
- [0009] 本発明の第1の局面によれば、プラズマ処理装置を用いて基板の表面にフッ素添加カーボン膜を成膜するためのプラズマ処理方法が提供される。この方法における前記プラズマ処理装置は、

内部に載置台が設けられた処理容器と、

発明の開示

この処理容器の上部に前記載置台と対向して設けられ、マイクロ波を放射するための複数のスロットが周方向に沿って形成された円板状の平面アンテナ部材と、

この平面アンテナ部材の下に設けられ、前記平面アンテナ部材から放射されるマイクロ波が透過する誘電体プレートと、

この誘電体プレートと前記載置台との間に設けられ、前記処理容器内を上側のプラズマ生成空間と下側の処理空間とに仕切ると共に、これらのプラズマ生成空間と処理空間との間を連通する複数の貫通孔と、複数のガス供給孔とを有する、導電性のガ

ス供給部材と、

を備えている。

そして、この方法は、以下の工程(a)〜(e)を2回以上繰り返すものである。

- (a) 前記処理容器内の載置台上に前記基板を載置する工程、
- (b) 前記載置台上の基板の表面に一定の厚さのフッ素添加カーボン膜を成膜する工程であって、
  - (b1) 前記プラズマ生成空間内に希ガスを供給する副工程と、
- (b2) 炭素とフッ素とを含む化合物のガスである成膜ガスを、前記ガス供給部材のガス供給孔から前記処理空間内に供給する副工程と、
- (b3) 前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射し、前記希ガスおよび前記成膜ガスを活性化することで、前記成膜ガスから生成された活性種を、前記基板上に堆積させる副工程と、

を含む成膜工程、

- (c)成膜された前記基板を前記処理容器の外に搬出する工程、および、
- (d) 前記搬出工程の後、前記処理容器内に酸素を含むクリーニングガスを供給し、 前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記クリーニングガスをプラズマ化 することで、前記クリーニングガスから生成された酸素の活性種により、前記誘電体プ レートの下面を含む前記処理容器の内面をクリーニングする工程、
- (e) 前記クリーニング工程の後、前記処理容器内に前記成膜ガスを供給し、前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記成膜ガスを活性化することで、前記成膜ガスから生成された活性種により、前記ガス供給部材の表面を含む前記処理容器の内面に、前記(b) 成膜工程で成膜される前記フッ素添加カーボン膜よりも薄いフッ素添加カーボンのプリコート膜を形成するプリコーティング工程。
- [0010] 上記(b)成膜工程における(b1)希ガスを供給する副工程においては、ガス供給部材を利用して希ガスを供給してもよく、また、ガス供給部材とは別個のガス供給手段(例えば、プラズマ生成空間内に連通したガス供給路)を利用して希ガスを供給してもよい。

また、上記(e)プリコーティング工程は、(b)成膜工程における各副工程(b1)~(b3

)と同様の副工程によってプリコート膜を形成するようにしてもよい。

- [0011] 前記(d)クリーニング工程および前記(e)プリコーティング工程は、前記処理容器内の載置台上にダミー基板を載置して行われることが好ましい。
- [0012] 例えば、前記ガス供給部材はアルミニウムまたはアルミニウム合金製である。

その場合、前記(d)クリーニング工程と前記(e)プリコーティング工程との間に、前記処理容器内に酸素を含むガスと希ガスとの混合ガスを供給し、前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記混合ガスをプラズマ化することで、前記混合ガスから生成された酸素ラジカルにより前記ガス供給部材の表面を酸化処理する工程を更に備えることが好ましい。

或いは、前記(e)プリコーティング工程に代えて、前記処理容器内に酸素を含むガスと希ガスとの混合ガスを供給し、前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記混合ガスをプラズマ化することで、前記混合ガスから生成された酸素ラジカルにより前記ガス供給部材の表面を酸化処理する工程を備えていてもよい。

後者の場合、前記(d)クリーニング工程は、前記処理容器内の載置台上にダミー基板を載置して行われることが好ましい。

[0013] 本発明の第2の局面によれば、炭素とフッ素とを含む化合物のガスである成膜ガス を用いて、基板の表面にフッ素添加カーボン膜を成膜するためのプラズマ処理装置 が提供される。この装置は、

内部に基板を載置する載置台が設けられた処理容器と、

この処理容器内部と外部との間で前記基板を搬送する搬送機構と、

前記処理容器の上部に前記載置台と対向して設けられ、マイクロ波を放射するための複数のスロットが周方向に沿って形成された円板状の平面アンテナ部材と、

この平面アンテナ部材の下に設けられ、前記平面アンテナ部材から放射されるマイクロ波が透過する誘電体プレートと、

この誘電体プレートと前記載置台との間に設けられ、前記処理容器内を上側のプラズマ生成空間と下側の処理空間とに仕切ると共に、これらのプラズマ生成空間と処理空間との間を連通する複数の貫通孔と、前記成膜ガスを供給するための複数のガス供給孔とを有する、導電性のガス供給部材と、

前記処理容器内に酸素を含むクリーニングガスを供給するためのガス供給路と、 以下の工程(a)〜(e)を2回以上繰り返す制御を行う制御部と、 を備えている。

- (a) 前記搬送機構によって、前記処理容器内の載置台上に前記基板を載置する工程、
- (b) 前記載置台上の基板の表面に一定の厚さのフッ素添加カーボン膜を成膜する工程であって、
  - (b1)前記プラズマ生成空間内に希ガスを供給する副工程と、
- (b2) 炭素とフッ素とを含む化合物のガスである成膜ガスを、前記ガス供給部材のガス供給孔から前記処理空間内に供給する副工程と、
- (b3)前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射し、前記希ガスおよび前記成膜ガスを活性化することで、前記成膜ガスから生成された活性種を、前記基板上に堆積させる副工程と、

を含む成膜工程、

- (c)前記搬送機構によって、成膜された前記基板を前記処理容器の外に搬出する工程、
- (d) 前記搬出工程の後、前記ガス供給路から前記処理容器内に酸素を含むクリーニングガスを供給し、前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記クリーニングガスを供給し、前記のリーニングガスから生成された酸素の活性種により、前記誘電体プレートの下面を含む前記処理容器の内面をクリーニングする工程、および、
- (e) 前記クリーニング工程の後、前記処理容器内に前記成膜ガスを供給し、前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記成膜ガスを活性化することで、前記成膜ガスから生成された活性種により、前記ガス供給部材の表面を含む前記処理容器の内面に、前記(b)成膜工程で成膜される前記フッ素添加カーボン膜よりも薄いフッ素添加カーボンのプリコート膜を形成するプリコーティング工程。
- [0014] 本発明によれば、載置台と対向する平面アンテナ部材からマイクロ波を放射し、また平面アンテナ部材と載置台との間に導電性部材からなるガス供給部材を設けたプ

ラズマ処理装置を用いているため、成膜工程において、高密度で電子温度の低いプラズマを生成することができる。このため、低誘電率でリーク電流の小さいフッ素添加カーボン膜が得られる。

また、1枚の基板に対して成膜が行われる毎に、酸素の活性種による処理容器内面のクリーニングが行われることになる。このため、成膜工程で誘電体プレートの下面に付着したフッ素添加カーボン膜が、常に次の基板の成膜の前に除去される。従って、誘電体プレートの下面に付着したフッ素添加カーボン膜の厚さの不均一性に基づく成膜処理への悪影響を回避することができる。また、プリコーティング工程を行う場合は、1枚の基板に成膜が行われる毎に、クリーニング工程およびプリコーティング工程が行われることになる。従って、複数の基板を順次成膜処理する場合において、各基板を処理するに当たって処理容器内面に形成されているプリコート膜の厚さは常に一定となる。これにより、順次成膜処理される複数の基板どうしの間におけるフッ素添加カーボン膜の厚さの均一性は良好となる。

また、ガス供給部材がアルミニウムまたはアルミニウム合金製の場合には、クリーニングによって剥きだしされたガス供給部材の表面がプリコート膜により保護される。また、クリーニング工程の後に、ガス供給部材の表面を酸化処理する工程を行うことで、ガス供給部材の表面に密着性の高い酸化膜が形成される。これにより、ガス供給部材の材料が飛散することによる基板の汚染を防止することができる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]は、本発明によるプラズマ処理装置の一実施形態を示す断面図である。
[図2]は、図1のプラズマ処理装置におけるガス供給部材の底面図である。
[図3]は、図1のプラズマ処理装置におけるアンテナ部を、一部断面で示す斜視図である。

[図4]は、本発明によるプラズマ処理方法を(a)〜(c)の工程順に示す、処理装置の概略断面図である。

[図5]は、本発明の課題を説明するための、プラズマ処理装置の概略断面である。 発明を実施するための最良の形態

[0016] 先ず、本発明によるプラズマ成膜装置の実施形態について、図1〜図3を参照して

説明する。

図1に符号1で示すのは、例えばアルミニウムからなる処理容器である。この処理容器1内には、基板である半導体ウエハ(以下ウエハという)Wを載置するための、例えば窒化アルミニウムあるいは酸化アルミニウムなどからなる載置台2が設けられている。この載置台2は、表面部に静電チャック21が設けられており、この静電チャック21の電極は、スイッチ22を通じて直流電源23に接続されている。また載置台2の内部には、温調手段である温調媒体の流路24が設けられている。流入路25から流入した冷媒が流路24内を通って流出路26から排出される。この流路24内を通る冷媒および図示しないヒータによって、載置台2上のウエハWが所定温度に維持されることとなる。また載置台2には、例えば13.56MHzのバイアス用高周波電源27が接続されている。

- [0017] 更に載置台2の上方には、導電体、例えばアルミニウムからなる略円板状のガス供給部材(シャワーヘッド)3が設けられている。このガス供給部材3は、処理容器1内を上側のプラズマ生成空間S1と下側の処理空間S2とに仕切っている。載置台2と対向するガス供給部材3の下面には、多数のガス供給孔31が形成されている。このガス供給部材3の内部には、ガス供給孔31と連通する格子状のガス流路32が形成されている(図2参照)。このガス流路32には、ガス供給路33が接続されている。このガス供給路33には、炭素とフッ素とを含む成膜ガス、例えばC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスのガス供給源34が、ガス供給機器群35を介して接続されている。C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスは、ガス供給路33、ガス流路32およびガス供給孔31を通じて処理容器1内に供給されることとなる。なおガス供給機器群35はバルブやマスフローコントローラなどを含むものである。
- [0018] ガス供給部材3には、図2に示すように、垂直方向に貫通する多数の貫通孔36が形成されている。この貫通孔36は、ガス供給孔31から供給される成膜ガスをプラズマ生成空間S1内に流入させると共に、プラズマ生成空間S1内で成膜ガスから生成された活性種を処理空間S2内へ降下させるためのものである。各貫通孔36は、隣接するガス流路32同士の間に形成されている。
- [0019] 処理容器1には、プラズマ生成空間S1内と連通するガス供給路4の先端側が接続されている。このガス供給路4の基端側は、分岐管41、42、43に分岐されている。分

岐管41には、ガス供給機器群51と、希ガス、例えばAr(アルゴン)ガスの供給源52とが接続されている。分岐管42には、ガス供給機器群53と、O2 (酸素)ガスの供給源54とが接続されている。分岐管43には、ガス供給機器群55と、H2 (水素)ガスの供給源56とが接続されている。なお、各ガス供給機器群51、53、55は、バルブやマスフローコントローラなどを含むものである。

- [0020] ガス供給部材3の上方には、マイクロ波が透過可能な材料、例えばアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)や石英などからなる誘電体プレート(マイクロ波透過窓)6が設けられている。この誘電体プレート6の上には、当該誘電体プレート6と密接するようにアンテナ7が設けられている。このアンテナ7は、図3にも示すように、円板状のアンテナ本体70と、このアンテナ本体70の下面側に設けられた円板状の平面アンテナ部材(スロット板)71とを備えている。これらアンテナ本体70と平面アンテナ部材71とは、共に導体により構成され、これらの間には扁平な円形導波管が形成されている。アンテナ本体70は、図1に示す例では上下2つの部材に分割された構成となっている。そのうち下の部材の内部には、外部からの冷媒流路を通じて冷媒が通流する冷媒溜72が形成されている。なお図3において、アンテナ本体70の内部構造と、後述する同軸導波管11とアンテナ7との接合構造とは略解して記載してある。
- [0021] 平面アンテナ部材71とアンテナ本体70との間には、例えばアルミナや酸化ケイ素、窒化ケイ素等の低損失誘電体材料により構成された遅相板73が設けられている。この遅相板73はマイクロ波の波長を短くして前記円形導波管内の管内波長を短くするためのものである。これらアンテナ本体70、平面アンテナ部材71および遅相板73によりラジアルラインスロットアンテナ(RLSA)が構成されている。
- [0022] このように構成されたアンテナ7は、平面アンテナ部材71が誘電体プレート6に密接するようにして、図示しないシール部材を介して処理容器1に装着されている。このアンテナ7は、同軸導波管11を通じて、例えば周波数が2.45GHzあるいは8.4GHzのマイクロ波を供給するマイクロ波発生手段12と接続されている。同軸導波管11の外側導波管11Aはアンテナ本体70に接続され、中心導体11Bは遅相板73を貫通して平面アンテナ部材71に接続されている。
- [0023] 平面アンテナ部材71は、例えば厚さ1mm程度の銅板からなり、図3に示すように

多数のスロット部分74が形成されている。各スロット部分74は、互いに僅かに離間して配置された一対のスロット74A、74Bで略丁字状に形成されている。それらのスロット部分74は、平面アンテナ部材71の周方向に沿って、例えば同心円状や渦巻き状に配置されている。このように、各スロット部分74においてスロット74Aとスロット74Bとを相互に略直交するような関係で配列しているので、2つの直交する偏波成分を含む円偏波が放射されることになる。一対のスロット74A、74Bどうしを、遅相板73により圧縮されたマイクロ波の波長に対応した間隔で配列することにより、マイクロ波が平面アンテナ部材71から略平面波として放射される。なお、各スロット部分74は、互いに僅かに離間して配置された一対のスロット74A、74Bで略V字状に形成されていてもよい。

- [0024] 図1に示すように、処理容器1の底部には排気管13が接続されている。この排気管13の基端側には、例えばバタフライバルブなどからなる圧力調整部14を介して真空ポンプ15が接続されている。更にまた処理容器1の内壁には、ヒータ16の埋設されたスリーブ17が設けられている。
- [0025] プラズマ処理装置は、ガス供給機器群35、51、53、55、圧力調整部14およびヒータ16を制御する制御部10を備えている。この制御部10は、処理容器1内部と外部との間でウエハWを搬送する搬送機構(図示せず)なども制御するように構成されている。制御部10は、処理容器1内で行われる後述の成膜処理、クリーニング処理、プリコーティング処理のプロセス条件のレシピや、搬送機構によるウエハWの搬送のタイミングなどの情報を含むシーケンスプログラムを記憶した記憶部を備えている。
- [0026] 次に、以上説明したプラズマ処理装置を用いて実施される本発明のプラズマ処理 方法の一実施形態について説明する。

先ず、図示しないゲートバルブを通じて、例えば表面に配線が形成された基板であるウエハWを処理容器1内に搬入し、載置台2上に載置する。続いて処理容器1の内部を所定の圧力まで真空引きする。また、ガス供給路4を通じて、プラズマ生成空間S1内にプラズマガスであるArガスを所定の流量、例えば300sccmで供給する。また、ガス供給路33を通じて、ガス供給部材3から成膜ガスであるC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスを所定の流量、例えば170sccmで供給する。そして処理容器1内を所定のプロセス圧力、例え

ば13. 3Pa(100mTorr)に維持し、載置台2の表面温度を例えば370℃に設定する

- [0027] 一方マイクロ波発生手段12から2. 45GHzで2000ワットのマイクロ波を供給すると、このマイクロ波は、TMモード、TEモードないしTEMモードで同軸導波管11内を伝搬する。アンテナ7に到達したマイクロ波は、同軸導波管11の内部導体11Bを通じて、平面アンテナ部材71の中心から周縁に向けて放射状に伝搬される。その間に、各スロット74A、74Bからマイクロ波が誘電体プレート6を通じて下方へ放射される。誘電体プレート6は、アルミナなどのマイクロ波が透過可能な材料で出来ているので、放射されたマイクロ波が効率良く透過していく。
- [0028] 上述したスロット74A、74Bの配列(図3)により、マイクロ波が円偏波として平面アンテナ部材71の平面に亘って均一に円偏波として放出され、下方のプラズマ生成空間S1の電界密度が均一化される。このマイクロ波のエネルギーにより、プラズマ生成空間S1に高密度で均一なArガスのプラズマが励起される。一方、ガス供給部材3のガス供給孔31から下方へ吹き出したC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスは、貫通孔36を通じて上側のプラズマ生成空間S1にも流入し、そこでArガスのプラズマに接触して活性化される。これによりC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスから生成された活性種が、貫通孔36を通じてガス供給部材3の下方の処理空間S2内へ降下して、ウエハWの表面に堆積する。これにより、ウエハWの表面にフッ素添加カーボンからなる層間絶縁膜が、例えば200nmの厚さで形成される。即ち、このプラズマ処理装置によれば、ガス供給部材3を挟んだプラズマ生成空間S1の下方に活性種が主に存在する処理空間(ここではプラズマ発光(plasma emission)はしていない)が形成されるので、いわばソフトな活性種によりフッ素添加カーボン膜が成膜される。このため、緻密で密着性が高く、熱的安定性の高いフッ素添加カーボン膜が得られる。
- [0029] このような成膜処理においては、図4(a)に便宜上膜を誇張して示すように、ウエハ Wだけでなく、処理容器1の内部にもフッ素添加カーボン膜100が成膜される。フッ 素添加カーボン膜が成膜されたウエハWは、上記搬送機構により、処理容器1から上 記ゲートバルブを通じて搬出される。
- [0030] ウエハWが処理容器1から搬出されると、続いてクリーニング工程を行う。このクリー

ニング工程は、先の成膜工程において誘電体プレート6の下面などにもフッ素添加カーボン膜100が付着することから、この膜100を除去する目的で行われる。

[0031] 先ず、図4(b)に示すように、処理容器1内にダミーウエハDWを搬入して載置台2 上に載置する。これは、これから行われるクリーニング処理によって載置台2の表面 がエッチングされることを防止し、次のプリコーティング工程において載置台2上に形 成される薄膜が次に処理されるウエハWの裏面に付着することを防止するためである 。但し、クリーニングガスによる載置台表面の損傷の心配がなく、またウエハWの裏面 への膜の付着の懸念がないと判断されれば、ダミーウエハDWを載置せずにこれら の工程を行ってもよい。

次に、処理容器1内に酸素を含むクリーニングガスを供給する。具体的には、ガス供給機器群51、53および55の各バルブを開いて、ガス供給路4を通じて処理容器1内にO<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガスおよびArガスを各々所定の流量、例えば300sccm、300sccmおよび200sccmで供給する。これと共に、処理容器1内を所定のプロセス圧力、例えば13. 3Paに維持し、かつ載置台2の表面温度を300℃に設定する。このとき処理容器1の内壁温度は170℃程度である。

- [0032] 一方、マイクロ波発生手段12から2. 45GHz, 2000Wのマイクロ波を供給して、既述のようにプラズマを励起させる。このプラズマによりガス供給路4から供給されるO2ガスおよびH2ガスを活性化(プラズマ化)させる。O2ガスのプラズマ化によりラジカルやイオンからなる酸素の活性種が発生する。この酸素の活性種は、処理容器1の内面、誘電体プレート6の下面、およびガス供給部材3の表面などに付着したフッ素添加カーボン膜と反応する。即ち、酸素プラズマがフッ素添加カーボン膜のCとFとの結合を切断する。これによって生じるCやFの分解生成物が蒸発して飛散して行き、排気口13を通じて処理容器1の外部に排出される。このときフッ素ラジカルが発生するが、H2ガスのプラズマ化により発生した水素ラジカルによりフッ素ラジカルがHFとなって飛散し、アルミニウム部材の腐食が抑制される。また、酸素ラジカルとフッ素添加カーボン膜のCとが反応して生成された有機物の一部が水素ラジカルにより分解される。
- [0033] こうして酸素プラズマおよび水素プラズマによるクリーニングを例えば30秒行うこと

で、図4(b)に示すように誘電体プレート6やガス供給部材3に付着しているフッ素添加カーボン膜100が除去される。

- [0034] このようなクリーニング工程としては、酸素プラズマおよび水素プラズマによるクリーニングに限らず、酸素プラズマのみによりクリーニングを行ってもよい。また、酸素プラズマによるクリーニングを行った後で、更に水素プラズマによるクリーニングを行ってもよい。また、ガス供給路4をガス供給部材3と兼用してもよい。つまり、Arガスなどの希ガス、O2ガスおよびH2ガスをガス供給部材3から供給するようにしても、それらのガスがガス供給部材3の貫通孔36(図2参照)から上方のプラズマ生成空間S1に拡散していくので、同様の作用が得られる。
- [0035] クリーニング工程が終了すると、続いて図4(c)に示すように、処理容器1の内面、 誘電体プレート6の下面およびガス供給部材3の表面などに対して、フッ素添加カーボンの薄いプリコート膜101を成膜するプリコーティング処理を行う。プリコーティング工程を行う目的の一つとしては、アルミニウム製のガス供給部材3の表面を不働態化することにある。即ち、酸素プラズマおよび水素プラズマによりクリーニングを行うと、 ガス供給部材3表面のアルミニウムが剥き出しの状態になり、アルミニウムの飛散によるコンタミネーションのおそれがあるからである。
- [0036] ところで、クリーニング工程において、処理容器1内にフッ素添加カーボン膜が付着している状態で酸素プラズマを照射すると、フッ素添加カーボン膜が灰化して除去されるが、その一方でC-C-C-OやCFOなどの分子量の多い残渣生成物が壁面やシャワーヘッドに付着する。これらの残渣生成物は、次に行われるウエハWの成膜処理時に当該ウエハWの表面に取り込まれる懸念がある。そこで、プリコーティング工程を行うもう一つの目的は、これら残渣生成物をマスキングすることにある。
- [0037] このプリコート工程の処理条件は、ウエハWに対してフッ素添加カーボン膜を成膜した成膜工程と同じ条件でよい。但し、プリコート膜の厚さは、成膜工程で成膜されるフッ素添加カーボン膜より薄くてもよく、例えば1nm以上であればよい。一方、先のクリーニング工程は、誘電体プレート6の下面に付着したフッ素添加カーボン膜によりマイクロ波の一部が吸収されて成膜処理に影響がでることの防止を目的とする。この観点からすれば、プリコート膜の厚さもできるだけ薄い方がよい。従って、プリコート膜

の厚さは、例えば1~10nm程度を目標に設定することが好ましい。

- [0038] 上述の実施の形態によれば、載置台2と対向する平面アンテナ部材71からマイクロ波を放射し、導電性部材からなるガス供給部材3と誘電体プレート6との間にArガスのプラズマを発生させ、またガス供給部材3と載置台2との間にいわばソフトな活性種を生成している。これにより、例えば電子密度が例えば5×10<sup>11</sup>個/cm³もの高密度で電子温度の低いプラズマが得られる。このため、原料ガスであるC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスのCF結合が適度に切れて、立体的な連鎖構造が得られ、低誘電率でリーク電流の小さいフッ素添加カーボン膜が得られる。
- [0039] 実際に上述の実施形態の処理条件で厚さが200nmのフッ素添加カーボン膜を成膜し、この薄膜の比誘電率とリーク電流とを測定した。すると、比誘電率が2.3、リーク電流が1×10<sup>-8</sup>(A/cm)/(1MV/cm)と良好な値であった。これに対して、同じ原料ガスを用いてECRプラズマ装置によりフッ素添加カーボン膜を成膜したところ、比誘電率が2.5以上で、またリーク電流が1×10<sup>-7</sup>(A/cm)/(1MV/cm)の値であった。
- [0040] また、1枚のウエハWに対して成膜処理が行われる毎に、酸素プラズマ(および水素プラズマ)により処理容器1内をクリーニングしているため、成膜処理により誘電体プレート6に付着したフッ素添加カーボン膜が、常に次のウエハWの成膜処理の前に除去される。従って、誘電体プレート6に付着したフッ素添加カーボン膜によるマイクロ波の吸収が成膜処理に影響を与えなくなる。
- [0041] 次のプリコーティング工程に関しては、処理容器1内に形成されるプリコート膜の厚さが小さいと、従来のように12枚ものウエハを処理した後にクリーニング工程、プリコーティング工程を行う場合には、初めのウエハと最後のウエハとで、表面に形成されるフッ素添加カーボン膜の成膜速度が大きく異なってくる。その理由は、処理容器1内のプリコート膜の厚さが大きくなるほど、その上に形成されるフッ素添加カーボン膜の成膜速度が遅くなるからである。本実施形態では、1枚のウエハWを成膜処理する毎にクリーニング工程およびプリコーティング工程を行っているので、各ウエハWどうしの間で処理環境が同じである。つまり、処理容器1内に付着しているプリコート膜の厚さが同じであるから、ウエハWどうしの間で表面に形成されるフッ素添加カーボン

WO 2005/050726 15 PCT/JP2004/017272

膜の厚さの均一性は良好になる。

[0042] 実際に、クリーニング工程の後に、ウエハ表面に形成されるフッ素添加カーボン膜の目標厚さを300nmに設定して、複数枚のウエハの成膜処理を連続的に行い、各ウエハの厚さを測定した。すると、8枚目以降のウエハでは、表面に形成されたフッ素添加カーボン膜の厚さが、目標厚さよりも顕著に小さくなっていた。これにより、誘電体プレート6に付着するフッ素添加カーボン膜がマイクロ波を吸収していることが裏付けられる。そして、その吸収の程度は誘電体プレート6に付着するフッ素添加カーボン膜の厚さに対応すると推測される。特に、ウエハ上に形成される層間絶縁膜の薄膜化が進むと、誘電体プレート6に付着するフッ素添加カーボン膜の厚さが比較的小さくても、その層間絶縁膜の厚さの面内均一性に影響を及ぼすことは確実である。

一方、プリコーティング工程を行った後、10枚以上ものウエハを連続的に成膜処理 しようとすると、ウエハどうしの間で表面に形成される膜の厚さが均一になるようにする ためには、プリコート膜の厚さを1000nm程度以上としなければならない。このような 厚さのプリコート膜を形成すると、マイクロ波の吸収の影響の問題がクローズアップさ れてくる。従って、RLSAを用いたプラズマ処理装置においては、1枚のウエハWを 成膜処理する毎にクリーニング工程およびプリコーティング工程を行うことは、非常に 有効な技術であるといえる。

[0043] また、ガス供給部材3を構成するアルミニウムの表面はC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスのプラズマによりアルミニウムのフッ化物が生成されて不動態化している。しかし、酸素プラズマに曝されるとAl-Al-Fの結合のうちAl-Alが酸素により切断され、アルミニウムが剥きだしの状態になる。また、酸素ガスと水素ガスとの混合ガスのプラズマによりクリーニングする場合には、Al-FのFが水素と結合してフッ化水素として飛散し、やはりアルミニウムが剥きだしの状態になる。この状態でウエハに対して成膜処理が行われると、アルミニウムがアルゴンイオンによりスパッタされてウエハ上のフッ素添加カーボン膜中に取り込まれるおそれがある。従って、クリーニング後にプリコーティングを行って、フッ素添加カーボンのプリコート膜を処理容器1の内面やガス供給部材3の表面などに付着させれば、アルミニウムの飛散を抑える効果がある。なお、処理容器1やガス供給部材3の材料はアルミニウムに限らずアルミニウム合金であっても、耐食性が大きい

WO 2005/050726 16 PCT/JP2004/017272

のでプラズマ処理装置の部品の材料として有効である。

- [0044] 更に本発明においては、プリコーティング工程に代えて、或いはプリコーティング工程に先立って、酸化処理工程を行ってもよい。この酸化処理工程は、ガス供給部材3や処理容器1を構成するアルミニウムの表面を酸素ラジカルによって酸化し、酸化物被膜を形成するものである。より具体的には、酸素ラジカルと共に希ガスのプラズマを併用して処理するものである。即ち、ガス供給路4からO2ガスおよびArガスを、例えば500sccmおよび100sccmの流量で処理容器2内に供給しながら、処理容器2内の圧力を例えば13.3Paに維持する。また、2.45GHz,2000Wのマイクロ波を既述のように処理容器1内に導入する。これにより、O2ガスおよびArガスを活性化(プラズマ化)させ、生成された酸素ラジカルによりアルミニウムに対して酸化処理を行う。このとき、酸化物中に微量のArが取り込まれ、酸化物被膜内の膜応力が抑制されて高い密着力が得られる。希ガスとしては、Arガスに限らず、He(ヘリウム)ガス、Ne(ネオン)ガス、Kr(クリプトン)ガス、Xe(キセノン)ガスなどを用いることができる。
- [0045] 本発明によって形成するフッ素添加カーボン膜は、層間絶縁膜に限らず、他の絶縁膜として用いられるものであってもよい。また原料ガスとしては、 $C_5F_8$ ガスに代えて、 $CF_4$ ガス、 $C_2F_6$ ガス、 $C_3F_8$ ガス、 $C_3F_9$ ガスないし $C_4F_8$ ガスなどを用いてもよい

## 請求の範囲

[1] プラズマ処理装置を用いて基板の表面にフッ素添加カーボン膜を成膜するための プラズマ処理方法において、

前記プラズマ処理装置は、

内部に載置台が設けられた処理容器と、

この処理容器の上部に前記載置台と対向して設けられ、マイクロ波を放射するための複数のスロットが周方向に沿って形成された円板状の平面アンテナ部材と、

この平面アンテナ部材の下に設けられ、前記平面アンテナ部材から放射されるマイクロ波が透過する誘電体プレートと、

この誘電体プレートと前記載置台との間に設けられ、前記処理容器内を上側のプラズマ生成空間と下側の処理空間とに仕切ると共に、これらのプラズマ生成空間と処理空間との間を連通する複数の貫通孔と、複数のガス供給孔とを有する、導電性のガス供給部材と、

#### を備え、

前記方法は、以下の工程(a)〜(e)を2回以上繰り返すものである。

- (a) 前記処理容器内の載置台上に前記基板を載置する工程、
- (b)前記載置台上の基板の表面に一定の厚さのフッ素添加カーボン膜を成膜する工程であって、
  - (b1)前記プラズマ生成空間内に希ガスを供給する副工程と、
- (b2) 炭素とフッ素とを含む化合物のガスである成膜ガスを、前記ガス供給部材のガス供給孔から前記処理空間内に供給する副工程と、
- (b3)前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射し、前記希ガスおよび前記成膜ガスを活性化することで、前記成膜ガスから生成された活性種を、前記基板上に堆積させる副工程と、

#### を含む成膜工程、

- (c) 成膜された前記基板を前記処理容器の外に搬出する工程、および、
- (d) 前記搬出工程の後、前記処理容器内に酸素を含むクリーニングガスを供給し、 前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記クリーニングガスをプラズマ化

することで、前記クリーニングガスから生成された酸素の活性種により、前記誘電体プレートの下面を含む前記処理容器の内面をクリーニングする工程、

- (e) 前記クリーニング工程の後、前記処理容器内に前記成膜ガスを供給し、前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記成膜ガスを活性化することで、前記成膜ガスから生成された活性種により、前記ガス供給部材の表面を含む前記処理容器の内面に、前記(b)成膜工程で成膜される前記フッ素添加カーボン膜よりも薄いフッ素添加カーボンのプリコート膜を形成するプリコーティング工程。
- [2] 前記(d)クリーニング工程および前記(e)プリコーティング工程は、前記処理容器内の載置台上にダミー基板を載置して行われる、ことを特徴とする請求項1記載の方法
- [3] 前記ガス供給部材はアルミニウムまたはアルミニウム合金製である、ことを特徴とする請求項1記載の方法。
- [4] 前記(d)クリーニング工程と前記(e)プリコーティング工程との間に、 前記処理容器内に酸素を含むガスと希ガスとの混合ガスを供給し、前記平面アン テナ部材からマイクロ波を放射して前記混合ガスをプラズマ化することで、前記混合 ガスから生成された酸素ラジカルにより前記ガス供給部材の表面を酸化処理する工 程を更に備えた、ことを特徴とする請求項3記載の方法。
- [5] 前記(e)プリコーティング工程に代えて、 前記処理容器内に酸素を含むガスと希ガスとの混合ガスを供給し、前記平面アン テナ部材からマイクロ波を放射して前記混合ガスをプラズマ化することで、前記混合 ガスから生成された酸素ラジカルにより前記ガス供給部材の表面を酸化処理する工
- [6] 前記(d)クリーニング工程は、前記処理容器内の載置台上にダミー基板を載置して 行われる、ことを特徴とする請求項5記載の方法。

程を備えた、ことを特徴とする請求項3記載の方法。

[7] 炭素とフッ素とを含む化合物のガスである成膜ガスを用いて、基板の表面にフッ素 添加カーボン膜を成膜するためのプラズマ処理装置において、

> 内部に基板を載置する載置台が設けられた処理容器と、 この処理容器内部と外部との間で前記基板を搬送する搬送機構と、

前記処理容器の上部に前記載置台と対向して設けられ、マイクロ波を放射するための複数のスロットが周方向に沿って形成された円板状の平面アンテナ部材と、

この平面アンテナ部材の下に設けられ、前記平面アンテナ部材から放射されるマイクロ波が透過する誘電体プレートと、

この誘電体プレートと前記載置台との間に設けられ、前記処理容器内を上側のプラズマ生成空間と下側の処理空間とに仕切ると共に、これらのプラズマ生成空間と処理空間との間を連通する複数の貫通孔と、前記成膜ガスを供給するための複数のガス供給孔とを有する、導電性のガス供給部材と、

前記処理容器内に酸素を含むクリーニングガスを供給するためのガス供給路と、 以下の工程(a)〜(e)を2回以上繰り返す制御を行う制御部と、

を備えたプラズマ処理装置。

- (a)前記搬送機構によって、前記処理容器内の載置台上に前記基板を載置する工程、
- (b)前記載置台上の基板の表面に一定の厚さのフッ素添加カーボン膜を成膜する工程であって、
  - (b1)前記プラズマ生成空間内に希ガスを供給する副工程と、
- (b2) 炭素とフッ素とを含む化合物のガスである成膜ガスを、前記ガス供給部材のガス供給孔から前記処理空間内に供給する副工程と、
- (b3)前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射し、前記希ガスおよび前記成膜ガスを活性化することで、前記成膜ガスから生成された活性種を、前記基板上に堆積させる副工程と、

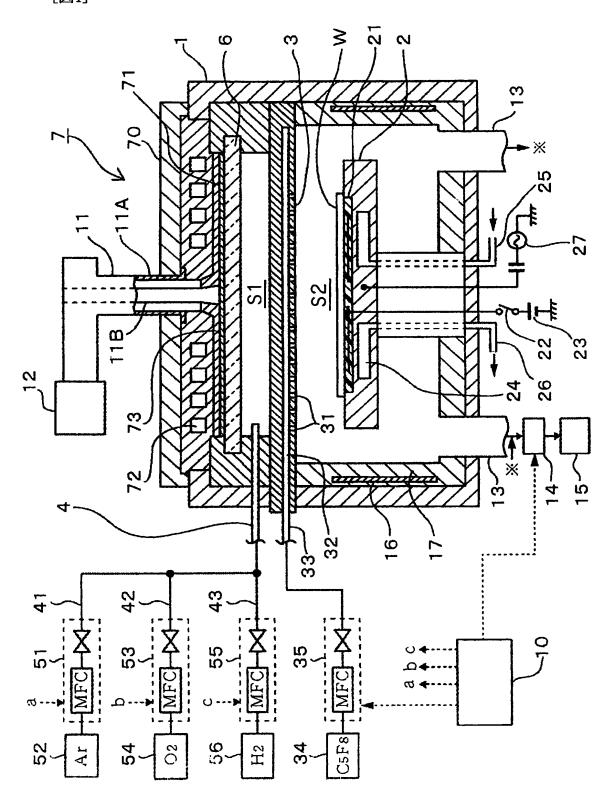
を含む成膜工程、

- (c)前記搬送機構によって、成膜された前記基板を前記処理容器の外に搬出する工程、
- (d) 前記搬出工程の後、前記ガス供給路から前記処理容器内に酸素を含むクリーニングガスを供給し、前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記クリーニングガスをプラズマ化することで、前記クリーニングガスから生成された酸素の活性種により、前記誘電体プレートの下面を含む前記処理容器の内面をクリーニングする工程、

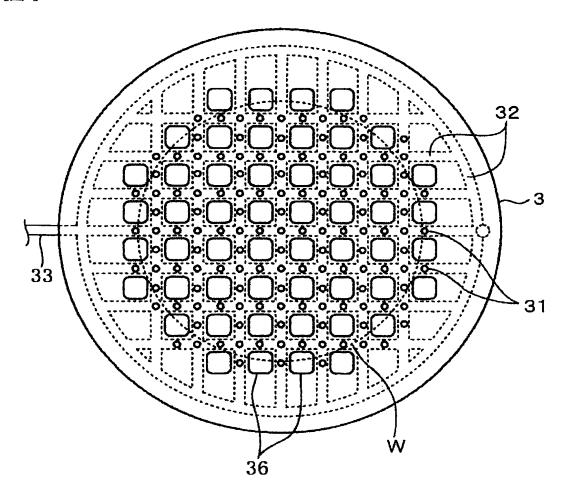
および、

(e) 前記クリーニング工程の後、前記処理容器内に前記成膜ガスを供給し、前記平面アンテナ部材からマイクロ波を放射して前記成膜ガスを活性化することで、前記成膜ガスから生成された活性種により、前記ガス供給部材の表面を含む前記処理容器の内面に、前記(b)成膜工程で成膜される前記フッ素添加カーボン膜よりも薄いフッ素添加カーボンのプリコート膜を形成するプリコーティング工程。

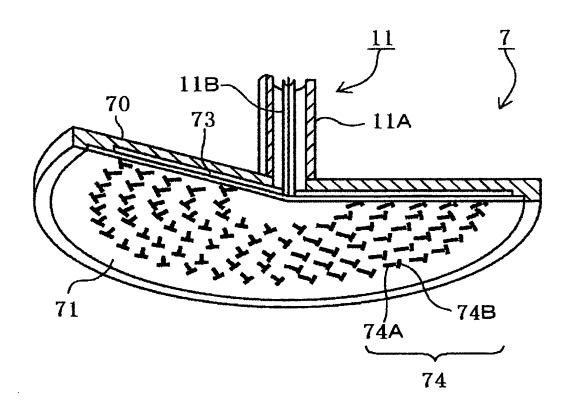
[図1]



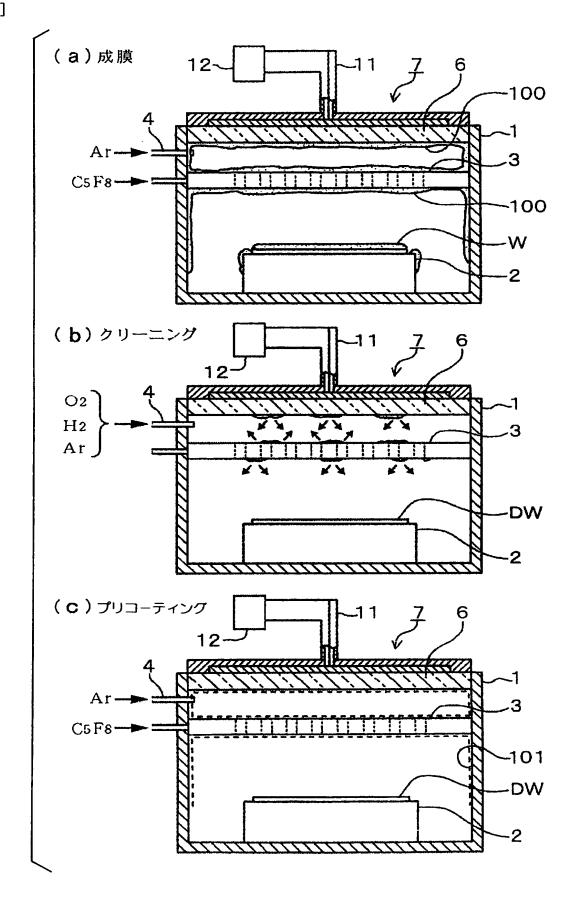
[図2]



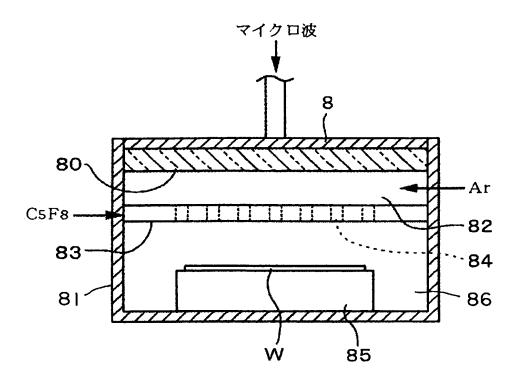
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/017272

		101/012	004/01/2/2	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01L21/31, C23C16/26, C23C16/511				
According to Inte	ernational Patent Classification (IPC) or to both national	classification and IPC		
B. FIELDS SE				
Minimum docum Int.Cl <sup>7</sup>	nentation searched (classification system followed by classification https://example.com/december 101121/31, C23C16/26, C23C16/	assification symbols) 511		
Jitsuyo		nt that such documents are included in the tsuyo Shinan Toroku Koho roku Jitsuyo Shinan Koho	fields searched 1996–2005 1994–2005	
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of d	ata base and, where practicable, search te	rms used)	
C. DOCUMEN	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Y	JP 11-176820 A (NEC Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Par. Nos. [0027] to [0047] & US 6149730 A		1-3,7	
Y	JP 10-209137 A (Kokusai Elect 07 August, 1998 (07.08.98), Par. Nos. [0024] to [0028] (Family: none)	tric Co., Ltd.),	1-3,7	
Y	JP 11-162960 A (Tokyo Electro 18 June, 1999 (18.06.99), Par. Nos. [0008] to [0016] & EP 1035569 A1 & KR & TW 382750 A & US		1-3,7	
X Further documents are listed in the continuation of Box C.		See patent family annex.		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  "&" document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report  O1 March, 2005 (01.03.05)		
		Authorized officer		
Japanese Patent Office				
Facsimile No		Telephone No.		

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/017272

	PCI/UP	P2004/01/2/2	
C (Continuation	). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Y	WO 2002/080249 A1 (Tadahiro OMI), 10 October, 2002 (10.10.02), Page 12, lines 20 to 28; page 16, lines 10 to 23; page 17, lines 14 to 29 & EP 1300876 A1 & US 2003/178144 A1 & KR 2003004427 A & AU 2002241320 A1 & CN 1460286 A	1-3,7	
Y	JP 7-335626 A (Hitachi, Ltd.), 22 December, 1995 (22.12.95), Par. Nos. [0030] to [0032] (Family: none)	2	
Α	JP 2003-183839 A (Tadahiro OMI), 03 July, 2003 (03.07.03), Par. Nos. [0033] to [0040] (Family: none)	1-7	
E, A	JP 2004-349458 A (Tadahiro OMI), 09 December, 2004 (09.12.04), Par. Nos. [0024] to [0047] (Family: none)	1-7	
•		·	

Α. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. C17 H01L21/31, C23C16/26, C23C16/511 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. C1' H01L21/31, C23C16/26, C23C16/511 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー\* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 Y JP 11-176820 A (日本電気株式会社) 1999.07.02 1-3, 7[0027] - [0047]& US 6149730 A Y JP 10-209137 A (国際電気株式会社) 1998.08.07 1-3.7[0024] - [0028](ファミリーなし) 🗵 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。 \* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 01. 3. 2005 09.02.2005 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4 R 9169 日本国特許庁(ISA/JP) 今井 拓也 郵便番号100-8915 東京都千代田区 設が 関三丁目 4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3469